

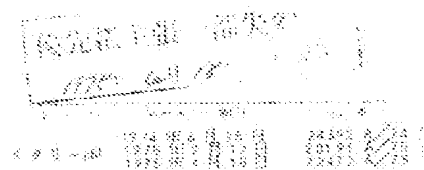
**PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATES**

Publication number: JP51105032  
 Publication date: 1976-09-17  
 Inventor: GABRIELLO ILLUMINATI; UGO ROMANO; RENATO TESEI  
 Applicant: SNAM PROGETTI  
 Classification:  
 - international: C07C69/96; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C68/06; C07C201/00; C07C205/42; C07C69/00; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C68/00; C07C201/00; C07C205/00; (IPC1-7): B01J27/08; B01J31/02; C07C68/06; C07C69/96; C07C76/02; C07C79/22  
 - european: C07C68/06  
 Application number: JP19750077044 19750624  
 Priority number(s): IT19750020191 19750212; IT19750022472 19750418; IT19740024392 19740625

Abstract not available for JP51105032

Abstract of corresponding document: **GB1499530**

To prepare aromatic carbonates of the formula (I) in which R and R<1> have the meaning given in Patent Claim 1, or to prepare bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, of bisphenol A, corresponding phenols or their acyl esters are reacted with equally corresponding dialkyl carbonates or arylalkyl carbonates in the presence of Lewis acids or compounds of metals which can form Lewis acids, as catalysts. The resulting bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, of bisphenol A is used for the preparation of polymeric carbonates of bisphenol A. Here, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate, is eliminated from the bisphenol A bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, by heating. The novel process uses no toxic compounds, the reaction proceeds relatively rapidly, and good conversion rates and a high selectivity are achieved.



特 許 願 (A)

特許庁長官

昭和五十六年六月十七日

香 港 英 領 事

1. 発明の名称  
芳香族炭酸塩の製法

2. 発明者

出 発 イタリー国ローマ市、サンタスチエス

氏 名 ガブリエラ・イレーナーチ (以下略)

3. 発明出願人

出 発 イタリー国、シノポリ・パネマ・パネマ・パネマ

氏 名 スナム・プロダクツ・エス・ペー・デ・リミテッド

代 理 人 アルベート・アメンタス  
イタリー国

4. 代理人

方式  
審査

〒100 東京都千代田区有明1-3-15 第1号

日本郵政公社通信局(電話24-1479)

(5160) 木 村 正

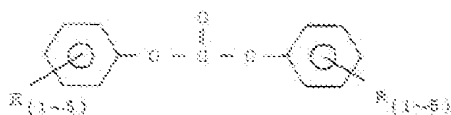
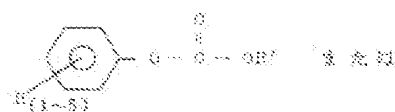
## 明 細 書

1. 発明の名称 芳香族炭酸塩の製法

2. 特許請求の範囲

ルイ酸およびルイ酸を形成する金属化合物および遷移金属化合物の中から選ばれる触媒の存在下、相当するフェノールまたはそのアシルエステルとアルキル炭酸塩、シクロアルキル炭酸塩あるいはアリアルアルキル炭酸塩と反応させることを特徴とする。

一般式



(式中R'はアルキル基、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、-H、基の中から選ばれた置換基である)を有する芳香族炭

⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51 105032

③公開日 昭51 (1976) 3.17

②特願昭 50-77044

④出願日 昭50 (1975) 6.24

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6532 44

7457 43

6513 4A

7229 4A

⑤日本分類

16 C781

3061

306421

16 D1

⑥Int. Cl<sup>3</sup>

C07C 69/96

C07C 79/22

C07C 68/06

C07C 76/02

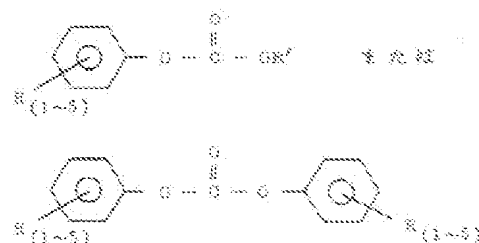
B01J 27/08

B01J 31/02

炭酸の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中R'はアルキル基、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基およびH、基から選ばれた置換基である)を有する芳香族炭酸塩の製法に関する。

前記化合物は相当するフェノールを原料として従来方法に従って酸素あるいはクロロホルムとの反応により生成されることが知られるが、該方法では使用する原料の毒性による危険があり、副生成物として塩酸を生成する。

これに対して触媒として触媒の存在下、フェノ

一ルとアルキル炭酸塩とを反応せしむるとも公知である。しかしながら該方法は炭酸率很低、副生成物として多量のフェノールエーテルを生成する欠点がある。

[illegible][illegible]

該反応は溶液において、溶媒を使用しまたは使用することなく、温度 25°をいし 350°で、好ましくは 60°をいし 250°で、圧力 0.1°をいし 100 気圧、好ましくは 1°をいし 2.5 気圧で行われる。フェノール化合物と炭酸塩とのモル比は 100 : 1°をいし 1 : 100、好ましくは 6 : 1°をいし 1 : 10°で

分液用フンドを準備するため、図数1の図の器を  
取付けた容器にも、フラスコに原料および触媒を  
入れた。触媒はフエロースはそのままであるが、  
非触媒合剤として所定して添加される。反応は好  
ましくは不活性ガス雰囲気中で行ない、原料および  
触媒は前もって適宜に乾燥した。

## 2008 2009 2010 2011

熱水の  $\text{As}_2\text{O}_3$  の存在下で炭酸ジメチル (DMC) とフェノール (ph) とをモル比  $\text{DMC/ph} = 5/1$  / 0.05 で反応させた。反応温度は  $90^\circ\text{C}$  であった。メチルアスコーレート DMC 共沸混合物の重量比 1:0.5 で蒸留された。6 時間後、フェノールの変化率は 10.2% でアセニルメチルカーボネート (TnMC) への選択率は 9.4% であった。フェノールの残りの 89.8% はアスノールに変化した。

## 2482

[illegible]

ある。官能基の種類としては、ハイス酸あるいはハイス酸を生成する金属のまたは遷移金属の化合物、好ましくは  $ABX_3$ 、 $HX$ 、 $TX_2$ 、 $TX_3$ 、 $VOX_3$ 、 $NX_3$ 、 $SnX_2$ 、 $SnX_4$ 、 $SnX$ （其中Xはハロゲン、アルコキシ、アミノキシ、アリーロキシである）で表わされる化合物が使用できる。ハイス酸はそのものであるいは他のものと混合して使用できるが、ここでは有機分子との付加物を使用する。

本報の刊行は上記以外の各種新聞紙等、たゞ  
又各種雑誌及び各種の書籍を販賣として本報の  
外に各種の事業を営むことを目的とする。又  
本報の刊行は上記以外の各種新聞紙等、たゞ  
又各種雑誌及び各種の書籍を販賣として本報の  
外に各種の事業を営むことを目的とする。又

[illegible]

使用した薬劑を洗濯するときは、必ず洗濯機に洗濯用洗剤を洗濯槽の底に投入し、洗濯機を運転させる。

2000

実験例 1 と同様で、触媒として  $\text{AlCl}_3$  を使用して反応を行なった。\* 時間後、炭化率 82.3%、 $\text{C}_{10}\text{H}_8$  の還元率は 100% であつた。

1000 1000 1000 1000

同条件と同じ条件において濃縮として21(0-1)プロポル、を適用した。3時間後、変化率は1.1%、24時間後の濃縮率は1.1%まであつた。

## 2008

実験例1と同じ条件で重合をして11(94)を得用して反応を行なった。この重合後、重合率は41%、54%の重合率はともどもあり、残りはジフェニルカーボネート(97%)に変化した。モノールは重合後で存在したが、分析的には検出が認められなかつた。

## NNNS

[illegible]

2000

実施例 1 の操作条件において触媒として  $\text{VOCl}_3$  を使用した。3 時間後、フェノールの変化率は 3 %、フェニルメチルカーボネートへの選択率は 100 % であつた。

#### 実施例 8

実施例 6 と同じ条件のもとで、モル比  $\text{DMC}/\text{Ph}/\text{Ti}(\text{OEt})_3 = 1.0/1/0.05$  において反応を行なつた。3 時間後、フェノールの変化率は 2.1 %、 $\text{PhMC}$  への選択率は実質的に 100 % であつた。

#### 実施例 9

$\text{DMC}$  のモル当り 3.5 量の量で存在するノルマルヘキサン<sup>6,6</sup>の存在下で  $\text{DMC}/\text{Ph}/\text{TiCl}_4 = 1/1/0.05$  である混合物について反応を行なつた。ヘキサン- $\text{DMC}$ -メチルアルコールの混合物が重量比 1.0/1 で蒸留され、蒸留により除去された量を補充するようにヘキサン/ $\text{DMC}$  混合物を連続的に添加した。反応温度は  $135^\circ\text{C}$  であつた。8 時間後、フェノールの変化率は 3 %、 $\text{PhMC}$  への選択率は 78 %、 $\text{DPMC}$  への選択率は 2.2 % であつた。

#### 実施例 10

#### 実施例 13

ガラス製ラジオリングを包蔵する直径 1 インチ、長さ 1 ft の銀製蒸留塔を装置した容積 2.4 lit のステンレス鋼反応器を使用した。

温度  $180^\circ\text{C}$ 、<sup>6,6</sup> 気圧において断えずノルマルアルコール- $\text{DMC}$  共沸混合物を蒸留し、蒸留により除去された  $\text{DMC}$  を補充することにより反応を行なつた。モル比  $\text{DMC}/\text{Ph}/\text{Ti}(\text{OEt})_3$  は  $3/1/0.5$  であつた。1 時間後、フェノールの変化率は 5.3 %、 $\text{PhMC}$  への選択率は 9.5 %、 $\text{DPMC}$  への選択率は 0 % であつた。

#### 実施例 14

実施例 1 と同じ条件のもとで触媒として  $\text{VOCl}_3$  を使用した。変化率は 8 %、フェニルメチルカーボネートへの選択率は 8.5 %、フェニルメチルエーテルへの選択率は 1.5 % であつた。

#### 実施例 15

$\text{DMC}/\text{Ph}/\text{VOCl}_3$  の混合物をモル比  $= 3/1/0.075$  において温度  $135^\circ\text{C}$  で 4 時間反応させた。フェノールの変化率は 3.3 %、 $\text{PhMC}$  への選択率は 9.8 %

温度  $135^\circ\text{C}$  において  $\text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$  (ノルマルヘキサン) /  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $= 1/3/0.05$  である混合物を 3 時間反応させた。変化率は 3.3 %、トリル-エチル-カーボネートへの選択率は 100 % であつた。

#### 実施例 16

$\text{DMC}/\text{ヒドロキノンモノメチルエーテル}/\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $= 3/1/0.05$  の混合物を  $130^\circ\text{C}$  で 3 時間反応させた。変化率は 3.4 %、 $\text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$  への選択率は実質的に 100 % であつた。

#### 実施例 12

温度  $135^\circ\text{C}$ 、ヘプタン中においてフェニルエチルカーボネートとフェノールとを  $\text{Ti}(\text{OEt})_3$  の存在下でモル比  $= 1/0.8/0.04$  で反応させた。ノルマルヘプタン-エチルアルコールの混合物が断えず蒸留され、蒸留された部分を補充するためノルマルヘプタンを添加した。

4 時間後、フェノールの変化率は 4.3 %、フェニルカーボネートへの選択率は 100 % であつた。

、 $\text{DPC}$  への選択率は 0 % であつた。

#### 実施例 16

モル比  $= 3/1/0.05$  の  $\text{DMC}/\text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$  /  $\text{Ti}(\text{OEt})_3$  混合物を  $130^\circ\text{C}$  において 4 時間反応させた。

$\text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$  の変化率は 1.9 %、 $\text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$  への選択率は 100 % であつた。

#### 実施例 17

分取用ヘッドを具備したたろ筒状 20 段の蒸留塔を取付けた 250 cc のガラスコを使用し、この中に  $145^\circ\text{C}$  において酢酸フェニル 6.5 g、ジエチルカーボネート 6.5 g およびチタニウムブタレート 2 g を充満した。連続的に酢酸エチルを蒸留することにより 4 時間反応を行なつたのち、ジフェニルカーボネート 3.3 g (モル) およびフェニルエチル-カーボネート 3.3 g (モル)、総選択率 9.8 % 以上、酢酸フェニル変化率 3.3 % が得られた。

#### 実施例 18

温度145℃において前記と同じ装置に酢酸フェニル7.4g、ジメチルカーボネート8.0gおよび四メトキシベンゼン1gを充満した。酢酸メチルを連続的に蒸留しながら反応を4時間行なつたのち、ジフェニルカーボネート8.0g（モル）およびフェニロールメチルカーボネート1.8gが得られ、総収率は9.8%以上であり、酢酸メチルの選択率は9.7%であつた。

## 実施例 18

実施例17で使用したものと同一装置において、酢酸フェニル8.8g、フェニロールメチルカーボネート8.8g、ノルマルヘプタン2.5gおよびアルミニウムエタレート1.5gを温度150℃で充満した。酢酸メチルが断えず蒸留され、反応4時間後、原料の変換率は9.9%、炭酸ジフェニルへの選択率は9.8%であつた。

## 実施例 20

温度140℃ないし150℃においてビスフェノールAビスアセテート150gおよびテトラウムチロライソブチレート3gを前記の装置に充満し、ついで炭酸ジメチル120gを徐々に添加し、その間酢酸メチルが断えず蒸留された。3時間後、ビスフェノールビスメチルカーボネートへの変換率は100%であつた。

で炭酸ジメチル120gを徐々に加え、その間反応を断えず酢酸メチルが蒸留された。3時間後、ビスフェノールアセテートのビスフェノールA-ビスメチルカーボネートへの変換率は100%であつた。

## 実施例 21

温度150℃ないし170℃においてビスフェノールAビスアセテート150gおよびアルミニウムチロライソブチレート3gを前記の装置に充満し、ついで炭酸ジメチル120gを徐々に添加し、その間酢酸メチルが断えず蒸留された。3時間後、ビスフェノールビスメチルカーボネートへの変換率は100%であつた。

## 実施例 22

分液漏斗を具備したたろ過装置の蒸留塔を取付けた容量250ccのフラスコにビスフェノールAビスアセテート120gおよび $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2$  2.5gを充満した。混合物を150℃ないし170℃に加熱し、ついで炭酸ジメチル160gを徐々に添加した。同時に生成した酢酸メチルを留去した。反応

末期において反応系を減圧し、温度を370℃とした。

反応の間に蒸留されてくる炭酸ジメチルを冷却トラップで回収した。4時間後、平均分子量17,000、一般的に芳香族ポリ炭酸塩と同じ構造の重合体が得られた。

## 実施例 23および24

上記実施例と同様に2つの反応を行なつた。使用した化合物の量および得られた結果は次の如くである。

| 実施例 | アルキル炭酸塩         | 炭 酸   | ビスフェノールAアセテート | 重合体の分子量 |
|-----|-----------------|---|---------------|---------|
| 23  | 炭酸フェニル<br>150 g | $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2$<br>2.5 g | 150 g         | 12,000  |
| 24  | 炭酸ジメチル<br>150 g | 42(4-tert-ブチルフェニル) <sub>2</sub><br>3 g      | 150 g         | 6,000   |

## 5 添付書類の目録

|             |                    |
|-------------|--------------------|
| (1) 要 約 書   | 1 通                |
| (2) 発 明 書   | 通 14 通 頁           |
| (3) 図 面     | <del>通 1 通 頁</del> |
| (4) 特許請求の範囲 | 1 通                |
| (5) 実施例     | 通 2 頁              |

## 6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発 明 者

住 所 イタリア・都ラノ市ピア・インゲニエリタ

氏 名 ユーダ、ロマン

住 所 イタリア・都サンピエトロ・リネーゼ市  
ピア・ピアダナ

氏 名 レナート・ピアダナ

エッセ